

# METHOD FOR GROWING SILICON CARBIDE CRYSTAL IN LIQUID PHASE

Publication number: JP2001106600

Publication date: 2001-04-17

Inventor: TANAKA AKIRA; TADATOMO KAZUYUKI

Applicant: MITSUBISHI CABLE IND LTD

Classification:

- international: C30B19/04; C30B29/36; C30B19/00; C30B29/10;  
(IPC1-7): C30B29/36; C30B19/04

- european:

Application number: JP19990288946 19991012

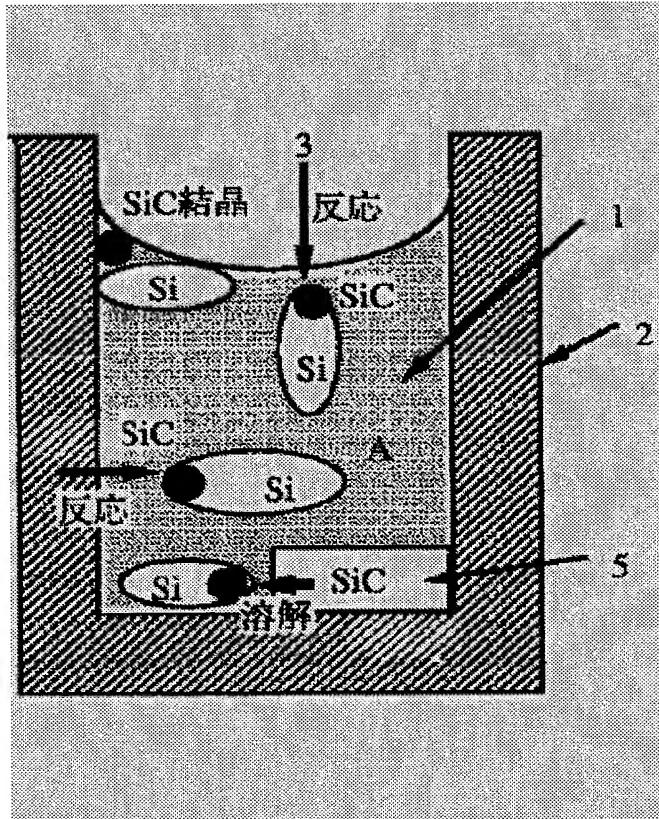
Priority number(s): JP19990288946 19991012

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2001106600

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for growing an SiC crystal in a liquid phase, which is capable of growing the SiC crystal in the liquid phase at a low temperature of about  $\leq 1,000$  deg.C, although the SiC single crystal has been hitherto grown only at a high temperature close to 2,000 deg.C.

**SOLUTION:** An SiC crystal is grown by providing a solution 1 obtained by diluting a solvent metal for SiC or a solution 1 in which Si being a solvent metal for SiC is dissolved in a concentration equal to or lower than the concentration of Si at saturation, and then saturating the solution 1 with an SiC component by reacting the solvent metal for SiC or the dissolved Si with carbon 2 in a crucible or reacting the Si with a gaseous hydrocarbon 3 supplied into the atmosphere or dissolving an SiC solid raw material 5.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

特開2004-380168 (財33) No. 1

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106600

(P2001-106600A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl'

C 30 B 29/36  
19/04

識別記号

F I

C 30 B 29/36  
19/04

マーク (参考)

A 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全5頁)

(21) 出願番号 特願平11-288946

(22) 出願日 平成11年10月12日 (1999.10.12)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社  
兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 田中 昭

静岡県浜松市中郷町566-2

(72) 発明者 只友 一行

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

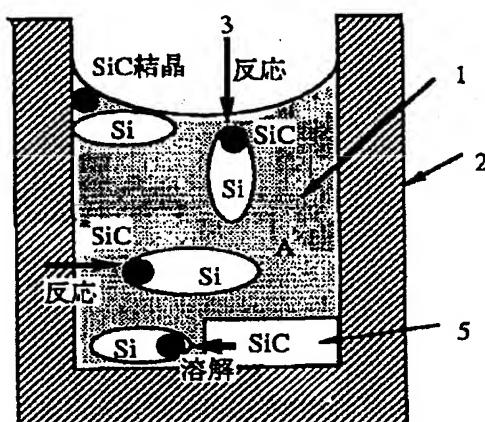
F ターム (参考) 40077 AA02 AA03 BE08 CC01 CC07  
QA01 QA12

(54) 【発明の名称】 岩化硅素結晶の液相成長方法

(57) 【要約】

【課題】 2000°C近い高温でしか成長できなかったSiC結晶の液相成長を、1000°C程度以下の低温で行い得る液相成長方法を提供すること。

【解決手段】 SiCの溶媒金属を希釈した溶液1、あるいはSiCの溶媒金属の一つであるSiを飽和量以下に溶解させた溶液1を準備し、SiCの溶媒金属あるいは溶解しているSiを、Siとルツボのカーボン2との反応、あるいは雰囲気に供給した炭化水素ガス3との反応、あるいはSiC固体原料5の溶解などによって溶液1をSiC成分で飽和することにより、SiC結晶を成長させることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Si$  と同等以上の融点を有する溶媒金属に対して、これよりも融点の低い金属を一種以上混合させて溶媒の融点を下げた状態の  $Si$  未飽和溶液を準備し、これを  $SiC$  にて飽和させることを特徴とする炭化珪素結晶の液相成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化珪素( $SiC$ )結晶の液相成長方法に関するものであり、特に  $SiC$  結晶の低温液相エビタキシャル成長に好適に利用できる方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】  $SiC$  の液相成長には通常  $Si$ 、 $Fe$ 、 $Cr$ 、 $Co$ 、 $Ni$  などの金属溶媒が用いられるが、いずれも高融点であり、かつ  $SiC$  の溶解度が小さいので、例えば最も融点の低い  $Si$  を溶媒とした場合においても、少なくとも  $Si$  の融点(1414°C)以上、実際にには1500°C~1800°C程度の高温で成長させる必要があった。そのため、用いる材料の化学的安定性の面を考慮したり、成長装置の耐熱性の問題につき工夫を要する等、成長系の構築にも特殊な材料と技術を必要としていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明は、高温成長に伴う各種の問題を解消するために、 $SiC$  の液相成長が少なくとも  $Si$  の融点以下の温度領域で行い得るような  $SiC$  結晶の成長方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の炭化珪素結晶の液相成長方法は、 $Si$  と同等以上の融点を有する溶媒金属に対して、これよりも融点の低い金属を一種以上混合させて溶媒の融点を下げた状態の  $Si$  未飽和溶液を準備し、これを  $SiC$  にて飽和させることを特徴とするものである。

## 【0005】

【作用】 これまで用いられてきた  $SiC$  の溶媒金属は、全て  $Si$  よりも高融点である。このような溶媒金属に他の金属を混合することによって、 $Si$  の融点以下の溶媒金属の液相状態を作り出すことができる。この希釈された  $SiC$  の溶媒金属を、 $SiC$  で飽和することにより、 $SiC$  結晶が従前の場合に比べてより低温で成長できることになる。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の一実施例として、 $SiC$  の溶媒金属に珪素( $Si$ )を用いる場合について説明する。図1は  $Si$  とその溶媒である低融点金属Aとの二元状態図の模式図である。金属Aはそれ自身、炭化物を作らないか、炭化物が存在してもそれよりも  $SiC$  の方が

熱力学的に安定であればよい。状態図から明らかなように、金属Aは温度  $T_1$  において  $Si$  を濃度  $C_0$  まで溶解させれば  $Si$  結晶の液相成長に用いることができる。このような金属Aとして具体的には、アルミニウム(A1)、銀(Ag)、ガリウム(Ga)、銅(Cu)、インジウム(In)などがこれに相当するものとして例示できる。なお、これら金属Aへの  $SiC$  の溶解は無視できるほど小さく、実質的に  $SiC$  を溶解できる成分は、 $Si$  と金属Aとの混合溶液中の  $Si$  成分だけである。

【0007】 いま、金属Aに  $Si$  を濃度  $C_1$  まで溶解した溶液を考える。この溶液は  $Si$  未飽和であるから、 $Si$  結晶が成長されることはない。この未飽和の液状  $Si$  を  $SiC$  で飽和する。飽和の方法は、この例の場合は  $SiC$  の一成分である  $Si$  が  $SiC$  の溶媒であるから、図2に示すように、固相の炭素(C)と溶液中の  $Si$  との反応によって生成した  $SiC$  で飽和してもよいし、炭化水素ガスと溶液中の  $Si$  との反応によってもよい。もちろん固相の  $SiC$  と溶液とを共存させてもよい。このようにして  $SiC$  を飽和した  $Si$  成分を含む  $Si$  未飽和溶液からは、 $Si$  結晶が成長することなく、結局  $SiC$  結晶のみを成長させることができる。

【0008】 例えば金属AにAlを用いた場合、1000°Cにおける  $Si$  の飽和濃度  $C_0$  は約45原子%であるから、これ以下の  $Si$  濃度、例えば40原子%の溶液を準備すれば、1000°Cで  $SiC$  結晶を成長できる。もちろんこれ以下の温度であってもよく、また、金属AとしてAl以外の  $Si$  結晶成長用低融点溶媒金属を用いても同様の原理が適用できることは明らかである。

【0009】 図1のような単純な状態図の系だけではなく、共晶系でも同様な溶液を作ることができる。例えば Ag-Si 系では約 850°C に Ag(90)Si(10) の共晶点があるので、この温度程度まで  $Si$  濃度が 10 原子% の未飽和溶液が準備できる。さらに金属A単一ではなく、それに同様な低融点金属Bを加えるなど、複数種の金属の混合溶液を用いてもよい。例えば Ag-Ga 系の状態図から、Ag中のGa濃度の増加とともに液相の温度が下がるので、Agの融点以下の数百°Cの温度においても数%の  $Si$  溶解量が確保できる。こうした混合溶液の場合に金属ABの化合物が存在する系であれば、元素Aと元素Bとの比率および温度を均一液相の組成範囲に選べばよい。

【0010】 以上は  $SiC$  の溶媒として  $Si$  を用いる場合で説明したが、 $Si$  の代わりに他の  $SiC$  の溶媒金属を用いてもよい。この場合に、混合させる低融点金属(上述の金属AやB)と化合物を作らない温度と組成範囲を選ぶようになるとが好ましい。溶媒金属は固相  $SiC$  原料との共存、あるいは固相  $Si$  の溶解による  $Si$  成分の供給と気相からの炭素成分の供給、あるいは両成分の気相からの供給などによって  $SiC$  で飽和させることができる。要は、 $SiC$  の溶媒金属を他の金属との混

合によって融点を下げ、余分な化合物の生成しない温度と組成範囲でその溶媒金属をSiCで飽和できれば、本発明ではどのような組み合わせでも許容される。

【0011】以上説明した通り、SiC結晶の成長の際に用いられてきた溶媒金属に対して、Siよりも融点の低い金属を一種以上混合させて溶媒の融点を下げた状態のSi未飽和溶液当該溶液を用いることによって、SiC結晶の成長温度の低温化を図ることができる。これによって成長系の構築に通常の材料や技術が適用できるようになり、従来のSiC結晶液相成長技術のもつ高温成長をするがゆえの各種問題点を解決することができる。

#### 【0012】

【実施例】【実施例1】図3は通常の液相エピタキシャル成長装置内において、図面上側を低温に、下側を高温にした横型スライド式温度差法による成長系の模式図である。溶液IとしてAlを0.8g、Siを0.55g準備し、高純度グラファイト製のルツボ2に仕込み、バイロリティックカーボン製ポート6にセットした。ポート上には温度差を保持するためのカーボンコート石英板8を挟んで、同じくバイロリティックカーボン製のスライダー7を絞せ、中に1cm角のSiC基板4をセットした。最初はスライダーを左に置き、雰囲気としてアルゴンガスを流しながら下側温度が1000°C、上側が950°Cとなるように昇温した。2時間保持してからスライダーを操作して、基板4と溶液Iとを図に示す位置に移動させた。この状態で10時間保持した後、再びスライド操作によって溶液を切り離した。

【0013】取り出した試料を切断し、断面を観察したところ、約10μmのSiC成長層が見られた。この成長量は、用いた量のSiを飽和するSiCの量に比べて頗る大きいものであった。グラファイトルツボ2の底部に反応して侵食された跡が見られたことから、成長期間中に底部の高温部での反応と低温の基板への析出が定常的に進行したものと考えられる。

【0014】ここでは温度差法を用いて厚い成長をおこなったが、極く薄い成長層であれば徐冷法でも良い。またルツボも一つに限らず、複数の溶液を準備できるので、不純物添加によって電気的な特性の異なる成長層を積層することもできることは通常の液相エピタキシャル成長と同様である。

【0015】炭素(C)の供給もグラファイトルツボ2による方法のみに限られない。図4に示すように、図面下側に基板4を置き、低温として、気相の炭化水素ガス3を薄い厚さの溶液層1の上に導いて反応させても良い。あるいは図5に示すようにSiC固相原料5をバイロリティックカーボン製孔付き隔壁11を介して置けば、前述の実験と同様の効果を達成することができる。さらにSiCを上方へ輸送する場合に、溶液に密度の大きなAgなどを加えれば、温度差だけでなく、密度差によるSiCの輸送が加わり、効率のよい成長を行うことができる。

【0016】【実施例2】バルク状の厚いSiC成長結晶を得るために、図6に示す成長系を作製した。内径5cmのバイロリティックカーボン製ルツボ2に溶液Iとして300gのAgと20gのSi、およびSiC固相原料10gを仕込んだ。原料が浮かんで成長を阻害しないように、孔付き隔壁11を設けた。SiC結晶基板4は放熱用のカーボン製ロッド9の先端にSiで融着し、ステンレスシャフトに接続して縦型電気炉の外に延長した。最初はシャフトを引き上げておき、アルゴンガスを流しながら1000°Cまで昇温して2時間保持し、シャフトを下げて基板4と溶液Iとを接触させ、図5のような配置にした。この状態で20時間保持した後、シャフトを引き上げ、冷却した。

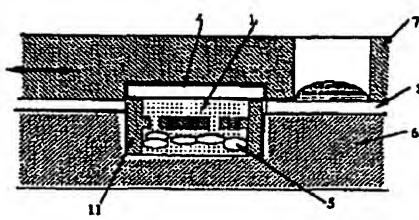
【0017】取り出した試料を硝酸とブリ酸の混液で処理し、カーボンロッドとの接着に用いたSiを除去して剥がし、観察に供した。その結果、約150μm厚のSiC結晶の成長層が確認できた。本実施例での成長系の配置においては、基板の冷却によって溶液中央部では下降流が、側壁に沿っては上昇流があるものと考えられる。こうした対流を原料輸送に積極的に利用して、例えば図7に示すように基板4を高速回転させて強制対流を発生させるなど、結晶成長に都合の良い流れを作れば、さらに効率の良い成長ができ、バルク結晶の成長の効果を生じる。

【0018】【実施例3】Si成分を連続的に供給する方法として、図8に示す成長系を作製した。溶液IとしてAg300gをグラファイト製ルツボ2に仕込み、Si固体原料10をバイロリティックカーボン製の隔壁とルツボ2との間に配置した。前記隔壁11の下部には小さなすき間を設け、成長用基板4下の成長溶液へのSi成分の流入を律速して完全に飽和しないようにした。基板4およびカーボンロッド9については実施例2と同様である。まずシャフトを引き上げておき、アルゴンガスを流しながら昇温し、溶液Iが溶融した時に素早くシャフトを下げて溶液Iと基板4を接触させ、10rpmで回転させた。温度を1000°Cまで昇温して、そのまま1時間保持した。取り出した試料は実施例2と同様に処理し、観察に供した。その結果、100μm厚のSiC成長層が見られた。

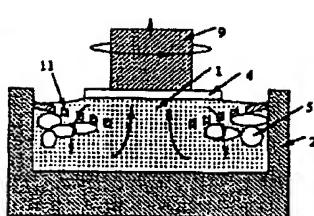
【0019】【実施例4】カーボンに含まれる不純物の混入を避けるために、図9に示す成長系を作製した。バイロリティックカーボン製のルツボ2は、基板4を冷却するため下部低温部まで延長し、その中にカーボン製のピストン15を設けた。溶液IにAg50gとAl150gを仕込み、溶解して厚さ3mmの溶液層となるようにした。周辺に実施例3と同様にSi固体原料10を置き、隔壁11でSiの供給を律速した。反応管13は石英製で、上部に雰囲気であるアルゴンガス導入管12および炭化水素ガス導入管3を設け、電気炉14で1000°Cまで昇温した。炭化水素としてメタンを使用し、流



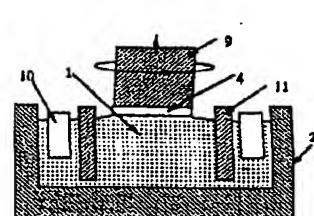
【図5】



【図7】



【図8】



【図9】

